

⑤

Int. Cl. 2:

C 01 B 21-18

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 87-06



DT 24 40 225 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 40 225

⑰

Aktenzeichen:

P 24 40 225.3-41

⑳

Anmeldetag:

22. 8. 74

㉓

Offenlegungstag:

4. 3. 76

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Chloraminen

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Clasen, Hermann, Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., 6240 Königstein;  
Wendel, Wolfgang, Dipl.-Ing. Dr., 6239 Fischbach

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 24 40 225 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Aktenzeichen:

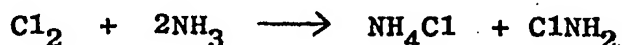
- HOE 74/F 239 u. H.

Datum: 21. August 1974

- Dr. ME/GB

"Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Chloraminen"

Es ist bekannt, daß Chlor und Ammoniak sich nach der Gleichung



zu Ammonchlorid und Chloramin umsetzen. Auch zur Durchführung dieser Reaktion geeignete Vorrichtungen ("Chloramingeneratoren") hat man bereits entwickelt. Solche Vorrichtungen sind beispielsweise beschrieben in der GB-PS 1.149.836 sowie der Zeitschrift "Allgemeine und Praktische Chemie" 21 (1970), Seiten 123/124. Die Vorrichtungen bestehen aus einer mit einer äußeren Heizung sowie mit Einlässen für das Chlor, das Ammoniakgas und für Stickstoff versehenen Reaktionszelle, an welche ein Abkühlteil für das Reaktionsgasgemisch angeschlossen ist. Die Reaktionszelle ist auf Temperaturen über etwa 325 ° C - die Sublimationstemperatur des Ammonchlorids bei den dortigen Arbeitsbedingungen - geheizt, damit sich darin kein Ammonchlorid abscheiden und die Gaszufuhrdüsen verstopfen kann. Die Abscheidung dieses Salzes erfolgt im Abkühlteil, welcher mit Glaswatte beschickt ist. Als Vorteil dieser Vorrichtung wird zwar angegeben, daß die Verstopfung der Düsen durch Ammonchlorid praktisch verhindert wird; wegen der Abscheidung des Ammonchlorids in der Glaswatte verstopft jedoch dieser Teil ziemlich schnell, so daß ein kontinuierlicher Betrieb des Chloramingenerators nicht möglich ist. Der Abkühlteil mit der Glaswatte und dem darin abgeschiedenen Ammonchlorid muß in verhältnismäßig kurzen Zeitabständen immer wieder gereinigt und die Glaswatte erneuert werden, was natürlich eine Unterbrechung des Generatorbetriebs erfordert.

Nach der US-PS 3.038.785 soll sich das Ammonchlorid in lockerer und gut filtrierbarer Form im Gasraum bilden, wenn man das Chlorgas mit versprühtem flüssigem Ammoniak in solcher Menge

reagieren läßt, daß eine Temperatur unter  $220^{\circ}\text{C}$  in der Reaktionszone gehalten wird. Die unter der Sublimationstemperatur des Ammonchlorids liegende Temperatur der Reaktionszone und auch der Chlordüse ermöglicht es jedoch, daß sich Ammonchlorid an der Chlordüse und an den übrigen Teilen des Reaktionsraums absetzt, wodurch eine Unterbrechung des Betriebs zum Zwecke der Reinigung der Apparatur von Zeit zu Zeit erforderlich wird.

Das Problem der Verstopfung der Apparatur durch im Lauf der Reaktion sich bildende Ammonsalze besteht nicht nur bei der Herstellung von unsubstituiertem Chloramin, sondern auch von durch ein oder zwei organische Reste substituierten Chloraminen aus den entsprechenden primären oder sekundären Aminen und Chlor, wie etwa beschrieben in "Chemikerzeitung" 92 (1968), Seiten 385 bis 387, sowie US-PS 2.808.439.

Es war daher wünschenswert und bestand die Aufgabe, Chloramine nach der bekannten Reaktion von Ammoniak sowie von primären und sekundären Aminen mit Chlor so herzustellen, daß keine Verstopfungen der Apparatur durch die gebildeten Ammonsalze mehr entstehen und damit ein kontinuierlicher Anlagenbetrieb ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wurde durch die vorliegende Erfindung gelöst. Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Chloraminen durch Reaktion von N-Verbindungen der Art:

$\text{NH}_3$ , primäre oder sekundäre Alkylamine, mit  $\text{Cl}_2$  in der Gasphase bei einer über der Sublimationstemperatur des Hydrochlorids der verwendeten Ausgangs-N-Verbindung liegenden Temperatur und Abkühlung des Reaktionsgasgemischs unmittelbar nach der Reaktionszone auf eine unterhalb der genannten Sublimationstemperatur liegende Temperatur, wobei sich das Hydrochlorid der Ausgangs-N-Verbindung abscheidet und das gebildete Chloramin in der Gasphase verbleibt; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Abkühlung des Reaktionsgasgemischs durch Beimischen der Ausgangs-N-Verbindung in Gas- oder flüssiger Form

und/oder eines Inertgases einer Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur des Hydrochlorids der Ausgangs-N-Verbindung durchführt.

Die Reaktion wird also im Prinzip in bekannter Weise, wie etwa in "Allgemeine und Praktische Chemie" 21 (1970), Seiten 123/124, beschrieben, durchgeführt; sie unterscheidet sich von der bekannten Arbeitsweise in erster Linie durch die Art der Abkühlung des Reaktionsgasgemischs, was aber einen ganz erheblichen und bedeutenden Vorteil erbringt. Wenn Ammoniak und Chlor zur Reaktion gebracht werden - dies ist die wichtigste Ausführungsart des Verfahrens - wird die Reaktionszone über der Sublimationstemperatur des Ammonchlorids gehalten, die - abhängig von der Gaszusammensetzung - bei etwa 310 bis 330 ° C liegt, wobei noch ein Zumischen von Inertgas wie N<sub>2</sub> vorteilhaft ist, und dann wird unmittelbar nach der Reaktionszone durch Beimischen von NH<sub>3</sub> oder einem Inertgas niedrigerer Temperatur abgekühlt.

Wenn primäre oder sekundäre Alkylamine als Ausgangs-N-Verbindung verwendet werden, muß die Temperatur entsprechend der Sublimationstemperatur der Hydrochloride dieser Amine eingestellt werden. Als primäre und sekundäre Alkylamine kommen vor allem solche mit niederen Alkylresten in Frage, also beispielsweise Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Butylamin, Dimethyl-, Diäthyl-, Methyl-äthyl-, Di-n-Propylamin etc.. Mit Alkylresten sind hier auch cyclische Alkylreste gemeint, so daß auch Amine wie Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin in Frage kommen.

Eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung besteht aus einem Chloramingenerator, welcher aufgebaut ist aus einer mit einer äußeren Heizung versehenen Reaktionszelle mit Einlässen für die Reaktionsteilnehmer und gegebenenfalls für Inertgas sowie einem daran anschließenden Abkühlteil; die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Abkühlteil aus einem zylindrischen Stutzen besteht, der an seinem an die Reaktionszelle anschließenden Teil einen oder mehrere Einlässe für das Einblasen oder Einsprühen eines Kühlmediums be-

sitzt. Die Einlässe für das Einblasen oder Einsprühen des Kühlmediums sind mit Vorteil in Form einer Ringspaltdüse ausgebildet, die nahe der Gehäusewand angeordnet ist, damit zumindest ein Teil des Kühlmediums an der Wand entlangströmt und dieselbe gegen heiße Volumelemente der ammonchloridhaltigen Gase abschirmt, so daß kein Ammonchlorid an den Wänden auskristallisieren kann. Wenngleich die zylindrische Form für die Durchmischung, Kühlung und Abschirmung der Außenwand besonders geeignet ist, kann man den Abkühlteil auch anders gestalten (beispielsweise viereckig etc.), sofern nur die Strömungsverhältnisse dadurch nicht nachteilig beeinflußt werden.

An seinem der Reaktionszelle entgegengesetzten Ende besitzt der Abkühlteil beispielsweise einen sich verengenden Auslaß; im Falle der zylinderartigen Form des Abkühlteils besitzt der Auslaß eine trichterartige Form.

Die Wand des Abkühlteils ist weiterhin vorzugsweise mit einem Vibrator oder dergleichen verbunden, welcher die Wand in ständiger Vibration oder mechanischer Erschütterung hält; dadurch wird sichergestellt, daß das durch die Mischung des chloraminhaltigen heißen Gasstroms mit dem Kühlmedium entstehende staubfeine Ammonsalz sich nicht adhäsiv an der Wand ablagert.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der beigefügten Figur in beispielhafter Weise schematisch dargestellt. Der Chloramingenerator (1) ist aufgebaut im wesentlichen aus der Reaktionszelle (2) sowie einer in diese hineinragenden Chlordüse (3). Durch den Einlaß (4) tritt Ammoniak oder ein Amin in die Reaktionszelle (2) ein, und an dem Auslaß (5) der Chlordüse (3) kommt es dann zur Reaktion, die sich über den weiteren Raum der Reaktionszelle (2) erstreckt. Ein Inertgas wie  $N_2$  kann dem Chlor- und/oder Ammoniak- bzw. Aminstrom zugefügt werden. In der Figur ist dies durch gestrichelte Linien angedeutet. Sowohl die Reaktionszelle (2) als auch die Chlordüse (3) werden durch eine Ölumlaufheizung (6) auf die erforderliche Temperatur beheizt. Das im unteren Teil des Chlor-

amingenerators in den Heizmantel eintretende Öl besitzt im allgemeinen eine etwas höhere Temperatur, beispielsweise etwa  $330^{\circ}\text{C}$ , als das oben wieder austretende und in den Kreislauf zurückfließende Öl. Unmittelbar an die Reaktionszelle (2) des Chloramingenerators (1) schließt sich der zylinderförmige Abkühlteil (7) an. Durch den seitlichen Einlaß (8) wird das gasförmige oder flüssige Kühlmedium (das beim Eintritt in den Abkühlteil zugleich verdampft) eingeführt. Die Strömung des Kühlmediums wird durch einen ringspaltähnlichen Einsatz (9) umgelenkt und gleichgerichtet mit der Strömung des abzukühlenden Reaktionsgasgemischs. Der Spalt ist so bemessen, daß die Strömung die Düse gleichmäßig beaufschlagt und eine geeignete Geschwindigkeit annimmt. Das Kühlmedium kann entweder von der gleichen Art wie die Ausgangs-N-Verbindung, also  $\text{NH}_3$ , primäres oder sekundäres Amin, und zwar sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger Form, oder auch ein Inertgas wie  $\text{N}_2$  oder dergleichen sein.

Über die Verbindung (10) ist der Abkühlteil (7) mit einem Vibrator (11) verbunden. Nach unten läuft der zylinderförmige Stutzen des Abkühlteils trichterartig zusammen (12).

Mit Vorteil ist die Temperatur des Kühlmediums etwa Raumtemperatur, aber auch tiefere Temperaturen sind möglich. So hat sich beispielsweise das Einsprühen von flüssigem Ammoniak als Kühlmedium gut bewährt. Durch das Einblasen oder Einsprühen des Kühlmediums in den heißen, aus der Reaktionszone austretenden Reaktionsgasstrom, welcher die Ausgangs-N-Verbindung, deren Hydrochlorid, das entsprechende Chloramin und gegebenenfalls noch Verdünnungsgas wie  $\text{N}_2$  enthält, wird erreicht, daß an den Wänden des Abkühlteils kein Ammonsalz fest anbackt und daß außerdem die Homogenisierung der Beimischung schnell erfolgt - insbesondere wenn das Einblasen oder Einsprühen durch eine Ringspalt Düse geschieht. Die so bewirkte schnelle Abkühlung ermöglicht kurze Verweilzeiten der Chloramine zwischen Erzeuger und Verbraucher und damit eine Herabsetzung des Selbstzerfalls der ziemlich unbeständigen Chloramine. Das sich im Abkühlteil ab-

scheidende Ammonsalz kann mit dem Gasstrom abgeführt werden oder auch zumindest teilweise in einem Zyklon, Sackfilter oder dergleichen aufgefangen werden, wo es ohne Unterbrechung des kontinuierlichen Betriebs z.B. durch eine Zellenradschleuse abgelassen werden kann.

Das ammonsalzhaltige Reaktionsgasgemisch kann direkt zur Aminierung reaktiver organischer Verbindungen in flüssiger Phase verwendet werden. Die Ammonsalze werden dann später zusammen mit den bei der Aminierung entstehenden Ammonsalzen abgetrennt. Die Möglichkeit der angegebenen Verwendung des ammonsalzhaltigen Reaktionsgasgemischs, wobei durchweg gute Ausbeuten erhalten werden, war in gewissem Sinn überraschend, da man bislang glaubte, aus dem Reaktionsgasgemisch die Ammonsalze möglichst vollständig abtrennen zu müssen. Man war nämlich der Ansicht, daß die Ammonsalze eine Art katalytische Zersetzung der Chloramine bewirken. Als reaktive organische Verbindungen, welche mit Hilfe des auf die erfindungsgemäße Weise erhaltenen ammonsalzhaltigen Reaktionsgasstroms aminiert werden können, sind insbesondere aromatische Amine wie Anilin zu nennen. Die Reaktion mit Anilin ist wichtig für die Herstellung des Phenylhydrazins.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, Chloramine im Dauerbetrieb ohne Verstopfung und damit ohne Notwendigkeit der Reinigung und Unterbrechung des Betriebs herzustellen.

Die folgenden Beispiele sollen der weiteren Erläuterung der Erfindung dienen.

Beispiel 1

Es wurde in einer Vorrichtung der Art, wie in der Figur dargestellt, gearbeitet. Reaktionszelle (2) und Chlordüse (3) des Chlorammingenerators (1) bestanden aus Nickel, der zylindrische Stutzen des Abkühlteils (7) aus einem Chromnickelstahl. Durch den Heizmantel der Reaktionszelle (2) sowie der Chlordüse (3) wurde ein etwa  $320^{\circ}\text{C}$  heißes Umlauföl gepumpt, um  $375\text{ Nm}^3\text{ Cl}_2$  pro Stunde, die durch die Chlordüse eingeleitet wurden, auf diese Temperatur vorzuwärmen und um im Reaktionsraum etwa diese Temperatur aufrechtzuerhalten. Der Durchmesser der zylindrischen Reaktionszelle (2) betrug 50 mm. Durch den Einlaß (4) wurden  $2,8\text{ Nm}^3\text{ NH}_3$  pro Stunde eingeleitet und im oberen Teil des Chlorammingenerators erwärmt. Durch Reaktion des axial zugeleiteten Chlors mit dem Ammoniak bildeten sich Chloramin und Ammonchlorid, welches in der Reaktionszelle (2) gasförmig bleibt.

Durch den Einlaß (8) des Abkühlteils (7) wurden  $10\text{ Nm}^3\text{ N}_2$  von Raumtemperatur pro Stunde eingeleitet. Durch den ringspaltähnlichen koaxialen Düseneinsatz (9) wurde der  $\text{N}_2$ -Strom erst nach oben und dann nach unten umgelenkt, so daß er gleichmäßig und koaxial durch den engen Ringspalt zwischen dem Düseneinsatz (9) und dem wärmeisolierten Endstück der Reaktionszelle (2) in den zylindrischen Stutzen des Abkühlteils (7) austrat. Der  $\text{N}_2$ -Strom umhüllte den heißen, aus der Reaktionszelle (2) austretenden Reaktionsgasstrom. Die beiden gleichgerichteten Gasströme vermischten sich, die Temperatur des chloraminhaltigen Reaktionsgasstroms sank und Ammonchlorid fiel sehr feinteilig aus. Die wandnahe  $\text{N}_2$ -Strömung war so kräftig und der Durchmesser des zylindrischen Stutzens des Abkühlteils (7) mit 150 mm so groß, daß praktisch keine heißen Volumelemente die Innenwand des Stutzens erreichten. Auf diese Weise wurde vermieden, daß Ammonchlorid an der Wand des Abkühlstutzens anwachsen konnte. Lediglich am Ende (12) des Stutzens neigte der Ammonchloridstaub zur adhäsiven Anlagerung, so daß nach etwa 90 Minuten eine geringfügige Querschnittsverengung zu registrieren war.



Auch diese Ablagerung konnte jedoch vermieden werden, als der zylinderförmige Stutzen des Abkühlteils (7) durch den Vibrator (11) in dauernder Erschütterung gehalten wurde. Da der Abkühlteil (7) elastisch aufgehängt und mit dem Chloramingenerator ebenfalls elastisch verbunden war, wurde letzterer durch die Vibration nicht mit erschüttert. Am unteren Ende des etwa 1 m langen Abkühlteils wurde dann die Gastemperatur gemessen und laufend Gasproben von 1 l Volumen entnommen, in denen der Chloramingehalt jodometrisch bestimmt wurde. Die nachstehende Tabelle zeigt das Ergebnis der durchgeführten Messungen.

Zeit (Minuten)	Temperatur (° C)	$\alpha = \frac{\text{ClNH}_2\text{-Gehalt (mol)}}{\text{Cl}_2\text{-Eingasegehalt (mol)}}$
0	120	---
4	143	0,875
32	147	0,887
45	147	0,862
61	146	0,828

Bei der betriebsmäßigen Durchführung wird das Abgas nach Aufstärkung mit Ammoniak im Kreislauf gefahren. Aus dem Kreisgas wird laufend Stickstoff nach Maßgabe der Bildung in der Apparatur in die Atmosphäre entlassen. Je größer das Verhältnis  $(\text{NH}_3 + \text{N}_2) : \text{Cl}_2$  gewählt wird, um so größer ist die Ausbeute  $\alpha$  des Chloramins, bezogen auf den Chloreinsatz.

Wenn in gleicher Weise, wie in diesem Beispiel beschrieben, verfahren wird, nur mit dem Unterschied, daß durch den Einlaß (8) des Abkühlteils (7) kein Kühlmedium eingeleitet wird, so setzt sich sowohl der zylinderförmige als auch der trichterartige Teil des Abkühlteils (7) innerhalb von etwa 30 Minuten durch abgesetztes hartes, kompaktes Ammonchlorid zu.

Versucht man, das Ammonchlorid durch Glaswolle zu filtrieren, die oben möglichst locker und nach unten dichter in die untere Hälfte des Abkühlteils (7) eingebracht ist, so setzt sich der

Abkühlteil schon nach etwa 5 Minuten so weit zu, daß der Betrieb eingestellt werden muß, ohne daß die Glaswolle das Ammonchlorid restlos abfiltriert hatte. Wird das Glaswollefilter zwecks Erhöhung der Standzeit vergrößert, so wird die Verweilzeit des Chloramins in der Apparatur länger und die Ausbeute infolge Zersetzung geringer.

Aus dem Vergleich der Chloraminherstellung auf die erfindungsgemäße Weise (Abkühlung durch ein Kühlmedium) und nach dem Stand der Technik (Abkühlung ohne Kühlmedium, gegebenenfalls Filtration des Ammonchlorids durch Glaswolle), ergibt sich der technische Fortschritt der Erfindung in ganz eindeutiger Weise.

#### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 in einer Vorrichtung, wie in der Figur dargestellt, gearbeitet. Anstelle von  $\text{NH}_3$  wurde jedoch Methylamin durch den Einlaß (4) in den Chloramingenerator (1) eingeleitet. Folgende Gasmengen wurden eingestellt:

12 000 Nl/h  $\text{N}_2$  (Kühlmedium)

1 500 Nl/h  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

235 Nl/h  $\text{Cl}_2$

Das am Auslaß des Abkühlteils (7) entnommene Gas besaß nach der jodometrischen Titration einen Gehalt an Methylchloramin von 41,3 % der nach der Chlordosierung theoretisch zu erwartenden Menge.

Durch Erhöhung des Molverhältnisses Methylamin : Chlor auf das Dreifache kann die Ausbeute an Methylchloramin verdoppelt werden.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Chloraminen durch Reaktion von N-Verbindungen der Art:  $\text{NH}_3$ , primäre und sekundäre Alkylamine, mit  $\text{Cl}_2$  in der Gasphase bei einer über der Sublimationstemperatur des Hydrochlorids der verwendeten Ausgangs-N-Verbindungen liegenden Temperatur und Abkühlung des Reaktionsgasgemischs unmittelbar nach der Reaktionszone auf eine unterhalb der genannten Sublimationstemperatur liegende Temperatur, wobei sich das Hydrochlorid der Ausgangs-N-Verbindungen abscheidet und das gebildete Chloramin in der Gasphase verbleibt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abkühlung des Reaktionsgasgemischs durch Beimischen der Ausgangs-N-Verbindungen in Gas- oder flüssiger Form und/oder eines Inertgases einer Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur des Hydrochlorids der Ausgangs-N-Verbindung durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\text{NH}_3$  und  $\text{Cl}_2$  auf bekannte Weise bei etwa 310 bis 330 ° C zur Reaktion bringt und dann das Reaktionsgasgemisch unmittelbar nach der Reaktionszone durch Beimischen von  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{N}_2$ -Gas von Raumtemperatur abkühlt.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, bestehend aus einem Chloramingenerator, welcher aufgebaut ist aus einer mit einer äußeren Heizung versehenen Reaktionszelle mit Einlässen für die Reaktionspartner und gegebenenfalls für ein Inertgas sowie einen daran anschließenden Abkühlteil, dadurch gekennzeichnet, daß der Abkühlteil aus einem zylindrischen Stutzen besteht, der an seinem an die Reaktionszelle anschließenden Teil einen oder mehrere Einlässe für das Einblasen oder Einsprühen des Kühlmediums besitzt.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einlässe für das Einblasen oder Einsprühen des Kühl-

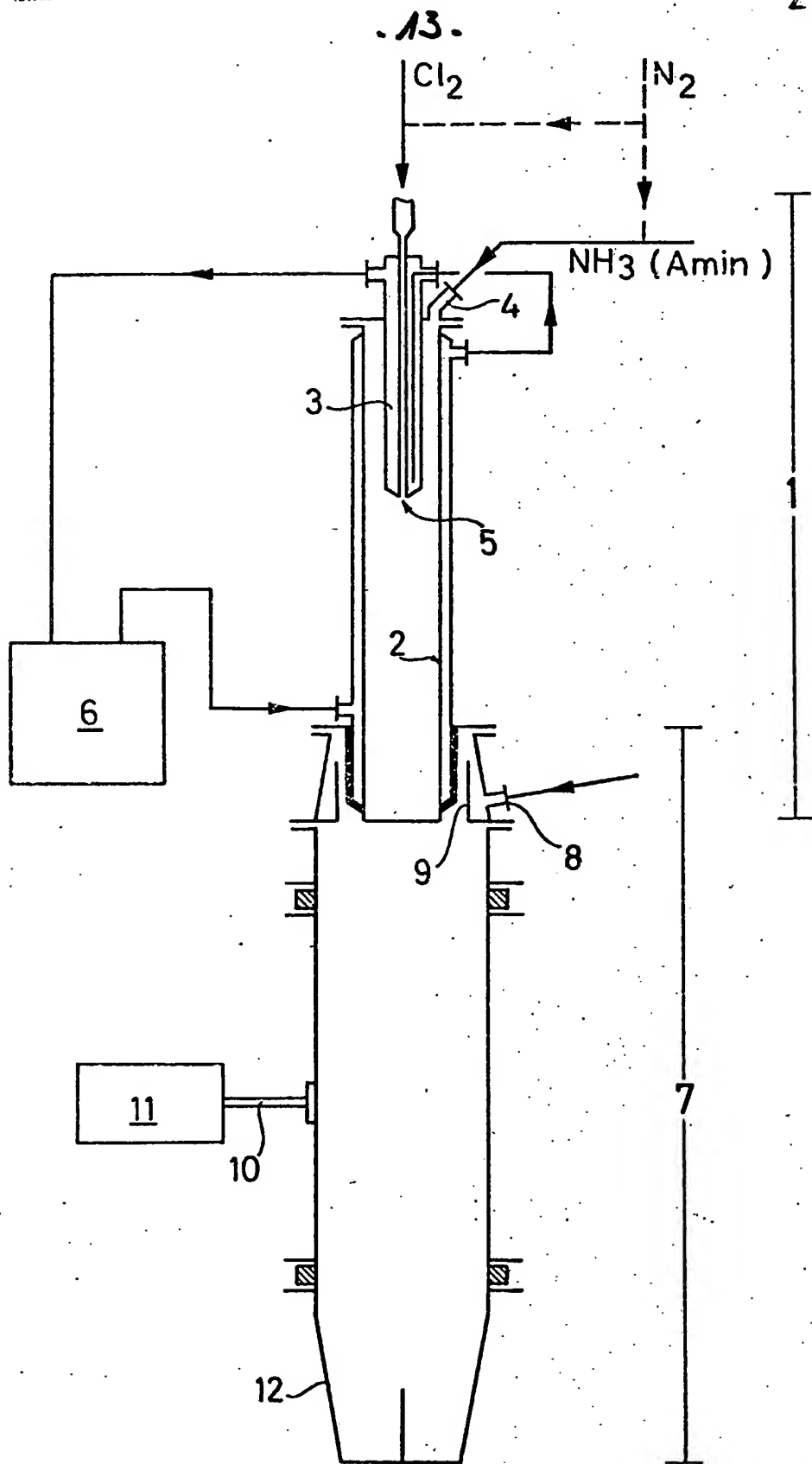
mediums in den Abkühlteil in Form einer Ringspaltdüse, die nahe der Gehäusewand angebracht ist, ausgebildet sind.

5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der zylindrische Stutzen des Abkühlteils mit einem Vibrator oder dergleichen verbunden ist, welcher die Wand zwecks Verhinderung von Salzablagerungen in ständiger Bewegung hält.
6. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2 erhaltenen ammonsalzhaltigen Reaktionsgasgemischs zur Aminierung reaktiver organischer Verbindungen, insbesondere von Anilin, in flüssiger Phase.

12  
Leerseite

NACHGEREICHT

2440225



609810/0769

AT:22.08.1974 OT:04.03.1976

COIB 21-18

AVAILABLE COPY